

Aneta KIEBAŁA, Marcin KOZIEŁ, Wojciech ZGŁOBICKI

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej
al. Kraśnicka 2 cd, 20-718 Lublin
e-mail: aneta.kiebała@poczta.umcs.lublin.pl

Cr, Cu, Ni, Pb i Zn w pyłe drogowym na terenie Lublina

Metale śladowe są stale emitowane do środowiska i stanowią duże zagrożenie dla zdrowia człowieka, zwłaszcza na obszarach miejskich. Mają zdolność do bioakumulacji, przez co ich zawartość w organizmach z czasem może być wyższa niż ta w środowisku. Zagrożeniem ze względu na obecność i zawartość Cr, Cu, Ni, Pb i Zn może być pył drogowy, który składa się z cząstek mineralnych i organicznych pochodzących z gleby, emitorów przemysłowych, pojazdów samochodowych oraz spalania paliw. Zawartość metali w pyłe drogowym jest pewnym wskaźnikiem zanieczyszczenia atmosferycznego. Zanieczyszczenia zawarte w pyłe drogowym mogą przedostawać się do gleb z terenów przyległych oraz stanowić zagrożenie dla środowiska w miejscach jego składowania. Celem pracy było określenie całkowitej zawartości Cr, Cu, Ni, Pb i Zn w pyłe drogowym pobranym wzdłuż głównych tras komunikacyjnych w Lublinie (49 punktów). Punkty poboru próbek położone były w obrębie większych ulic miasta, które charakteryzują się różnym natężeniem ruchu samochodowego. Zawartość badanych metali określono na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej (ED XRF). Średnie stężenia analizowanych pierwiastków wynoszą: Cr: $53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu: $65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ni: $27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb: $23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Zn: $202 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wyniki wskazują na umiarkowane zanieczyszczenie pyłu drogowego badanymi metalami. Dla miedzi zawartość przekracza wartość tła maksymalnie 26 razy. Pozostałe zawartości przekraczają wielkości tła maksymalnie: Cr - 18 razy, Ni - 9 razy, Pb - 5 razy, Zn - 10 razy. Przestrzenne zróżnicowanie zawartości analizowanych metali w pyłe drogowym na terenie Lublina nie wykazuje jednoznacznego związku z natężeniem ruchu drogowego.

Słowa kluczowe: metale śladowe, pył drogowy, Lublin

Wstęp

Metale śladowe są obecne w środowisku naturalnym powszechnie, a ich występowanie jest związane z wieloma procesami naturalnymi: glebotwórczymi, geologicznymi (erupcje wulkanów), wietrzeniem skał itd. Niektóre z nich odgrywają rolę mikroelementów i są potrzebne organizmom żywym do prawidłowego funkcjonowania. Intensywny rozwój przemysłu i komunikacji powoduje uruchomienie metali uwieczonych w skałach, ich emisję, a w konsekwencji coraz wyższe stężenie w środowisku. Stanowi to zagrożenie ze względu na ich toksyczne właściwości w stężeniach zbyt wysokich dla organizmów żywych [1, 2]. Jednym ze źródeł podwyższonych zawartości metali w glebach i powietrzu w miastach jest pył drogowy [3, 4]. Składnikami pyłu drogowego są cząstki mineralne i organiczne pochodzące z gleby, emitorów przemysłowych, pojazdów samochodowych, spalania paliw

i biomasy. W literaturze spotkać można różne określenia odnoszące się do pyłu drogowego/ulicznego, a mianowicie: „*street dust*” lub „*road dust*” [5, 6].

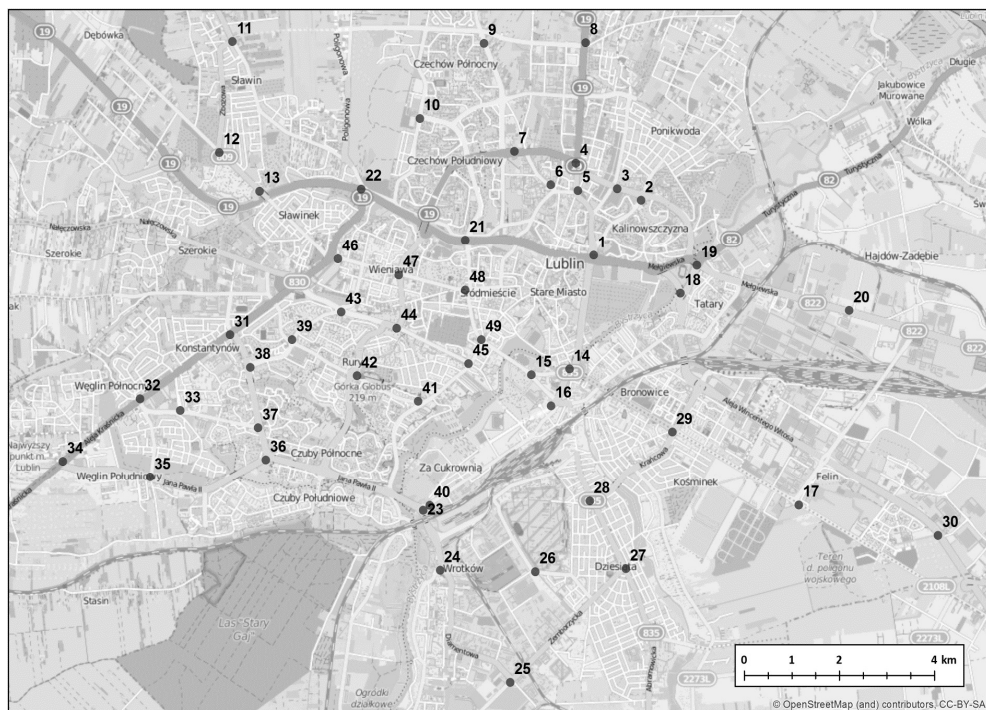
Głównym składnikiem pyłów drogowych są minerały występujące powszechnie w glebie, takie jak: kwarc, skalenie, dolomit, kalcyt. W pyłe drogowym obecne są jednak również pierwiastki, które w dużych stężeniach bywają toksyczne. Problem obecności pierwiastków toksycznych i innych zanieczyszczeń jest coraz częściej podejmowany przez badaczy. Wiele dotychczasowych badań dotyczy zawartości i źródeł metali śladowych w pyłe drogowym [7-9]. Metale obecne w pyłe drogowym trafiają do niego z wielu źródeł. Na obszarach zurbanizowanych mogą pochodzić z opadania pyłów atmosferycznych i zatrzymywania ich na powierzchni [10] czy z dłuższego nagromadzenia [7, 11]. Innymi źródłami są: spalanie paliw kopalnych, ścieranie opon, tarcz hamulcowych, nawierzchni dróg, przewodów trakcji elektrycznych, a także wytapianie metali, spalanie odpadów czy konstrukcja i rozbiórka budynków [2, 12]. Wdychanie i połykanie uniesionych cząstek pyłu i gleby zwłaszcza przez dzieci i osoby starsze stanowi zagrożenie nadmierną ekspozycją na podwyższone stężenia pierwiastków toksycznych [7, 13].

Przedmiotem analiz jest obecnie bardzo często wpływ transportu samochodowego na koncentrację toksycznych pierwiastków i związków w pyłe drogowym [14, 15]. Ich źródłem jest m.in. emisja spalin z silników pojazdów poruszających się po drogach [16]. Zanieczyszczenia motoryzacyjne są wyjątkowo groźne ze względu na występowanie na niewielkich wysokościach w strefie życia ludzi, roślin i zwierząt [14, 17]. Większość zanieczyszczeń zawartych w pyłach emitowanych w wyniku transportu samochodowego osadza się w odległości do 50 m od dróg [1]. W tej strefie po obu stronach drogi stężenie metali ulega obniżeniu o ok. 90%. W glebach poboczy dróg o nasilonym ruchu drogowym obserwowano w przeszłości wzrost zawartości ołowiu. Obecne są tu także inne metale: cynk, kadm, chrom, nikiel, wanad. Drobne cząstki pyłu zawierające ołów utrzymują się dłużej w powietrzu i przenoszone są na większe odległości. Ołów usuwany jest z atmosfery przez opady deszczu i śniegu [1]. W glebach poboczy dróg stwierdza się obok ołowiu pochodzącego ze spalania paliw podwyższone stężenie kadmu, miedzi i cynku [19]. Metale te pochodzą z emisji w wyniku ruchu samochodowego, a także z pyłów powstających ze ścierania opon samochodowych (tlenek cynku dodawany jest do gumy podczas wulkanizacji) [19]. Z kolei źródłem zanieczyszczenia gleb chromem jest emisja tego pierwiastka do atmosfery w wyniku spalania węgla oraz produkcji stali chromowych [18, 19].

Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia pierwiastkami toksycznymi pyłu drogowego oraz próba określenia wpływu transportu na jego przestrzenne zróżnicowanie na terenie Lublina. Problem ten jest stosunkowo rzadko podejmowany w polskiej literaturze naukowej dotyczącej stanu środowiska miast. W Lublinie badania takie nie były do tej pory prowadzone, analizowano jedynie zawartość pierwiastków śladowych w glebach i osadach.

1. Obszar i metody

W pracy wykonano analizę zawartości metali (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) w pyłe drogowym pobranym wzdłuż głównych tras komunikacyjnych na terenie Lublina. Punkty poboru położone były w obrębie głównych dróg, które charakteryzują się jednak różnym natężeniem ruchu samochodowego. Ogółem analizowano próbki pochodzące z 49 punktów (rys. 1). Pobierano materiał z nawierzchni dróg w miesiącach luty-marzec 2013 roku. Próbkę została pobrana przez namiecenie ok. 500 g materiału za pomocą szczotki i szufelki do plastikowych woreczków, a następnie osuszone w temperaturze pokojowej oraz przesiane przez sита 1 mm oraz 200 μm . Analizowano materiał frakcji < 200 μm . Preparaty do analiz przygotowano w postaci pastylek prasowanych (10 g próbki oraz 1 g wosku) po wcześniejszym zmiełeniu materiału w cyrkonowym młynku kulowym (Micro Mill). Analizy przeprowadzono na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF, Epsilon5 Panalytical). Poprawność oznaczeń sprawdzono przy wykorzystaniu materiału referencyjnego NCS 73385 (5 pomiarów) z atestowaną zawartością Cr = 370 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu = 40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ni = 64 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb = 58 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Zn = 210 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wyniki analiz sprawdzających podano w tabeli 1.



Rys. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek pyłu drogowego w Lublinie

Fig. 1. Location of street dust sampling places in Lublin

Tabela 1. Certyfikowana i zmierzona zawartość pierwiastków w materiale referencyjnym NCS 73385, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 1. Certified and measured values of elements content in reference material NCS 73385, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Pierwiastek	Wartość certyfikowana	Wartość zmierzona	Wartość zmierzona	Wartość zmierzona	Wartość zmierzona	Wartość zmierzona
Cr	370±16	342,9	344,9	351,6	351,1	345,5
Cu	40±3	41,1	40,4	40,5	40,4	41,8
Ni	64±5	64,9	60,1	65,6	64,9	63,6
Pb	58±5	59,1	59,8	59,7	58,7	59,3
Zn	210±13	218,6	213,6	218,3	218,5	214,5

2. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań pyłu drogowego wskazują na obecność następujących pierwiastków: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb we wszystkich analizowanych próbkach oraz obecność As w części próbek poddanych analizie. Ilościowo została określona zawartość: Cr, Cu, Ni, Pb i Zn (tab. 2). Średnie zawartości analizowanych metali układają się wg tendencji: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni}$.

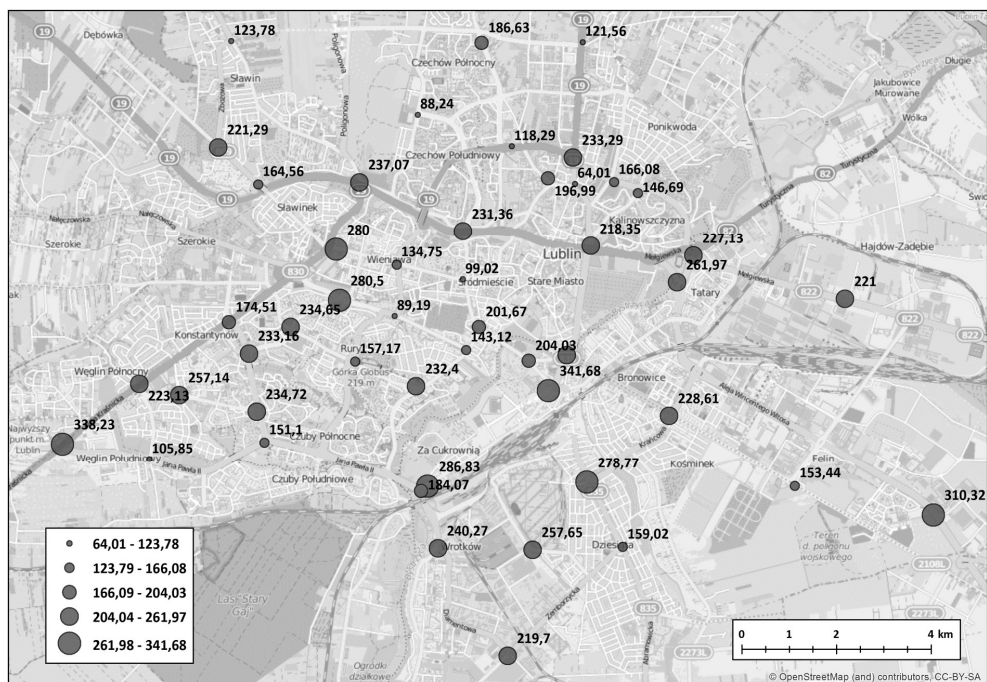
Na podstawie analiz próbek pyłu drogowego pobranych na terenie Lublina dokonano oceny wzbogacenia pyłu drogowego w szereg pierwiastków w stosunku do regionalnego tła geochemicznego, określonego na podstawie zawartości w glebach terenów niezurbanizowanych [20]. W tabeli 2 podano również zawartości badanych pierwiastków w glebach miejskich Lublina.

Tabela 2. Zawartość metali w pyłe drogowym na terenie Lublina, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 2. Content of metals in street dust in Lublin, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Próbka	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Średnia wartość	52,8	65,7	26,8	23,3	201,8
Min. wartość	26,4	12,8	13,9	9,8	64,1
Max wartość	72,8	132,4	36,3	71,3	341,7
Odchylenie standardowe	9,1	28,6	4,8	8,9	64,7
Tło geochemiczne [2, 20, 21]	4,0	5,0	4,0	13,0	35,0
Zawartość pierwiastków w glebach miejskich Lublina (zawartość w poziomie 0÷0,2 m) [22]	5-7	8÷23	-	11÷24	31÷72
Gleby Lublina (przy nowo oddanych, remontowanych drogach) [15]	-	35,4	-	33,5	67,0
Gleby Lublina (przy starych szlakach komunikacyjnych) [15]	-	97,3	-	65,9	95,1
Gleby Lublina (przedziały zawartości) [15]	-	9,6÷208,6	-	11,3÷167	22,9÷300,6
Wartości dopuszczalne stężeń w glebie lub ziemi, Grupa C (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r., poz. 1359)	500	600	300	600	1000

Generalnie zawartość badanych metali i innych pierwiastków toksycznych w glebach miejskich jest od dwu do kilkunastu razy większa niż na przyległych terenach niezabudowanych. Z kolei wartości analizowanych metali śladowych są w różnym stopniu wzbogacone względem wartości tła geochemicznego dla gleb Polski.

Wśród analizowanych metali w badanych próbkach pyłu drogowego najwięcej jest Zn. Zawartość maksymalna cynku wynosi $342 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a minimalna $64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość Zn w badanych próbkach jest równa $202 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Stężenia cynku przewyższają wartości tła geochemicznego ($31\div 47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [21]) maksymalnie 10 razy, ale znajdują się w granicach dopuszczalnych zawartości cynku dla gleb użytkowanych rolniczo w Polsce (ustalonych na $250\div 300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [2]). Średnie stężenia Zn w pyłe drogowym są wyższe także od zawartości w glebach miejskich Lublina. Stężenia Zn w pyłe drogowym w Lublinie (rys. 2) są zbliżone do występujących w innych miastach Polski, w pyłe ulicznym np. w Zielonej Górze mieszczą się one w granicach od 20 do $409 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [4, 23]. Nieco niższe stężenia odnotowano na terenie aglomeracji warszawskiej, gdzie wynoszą one $13\div 173 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, średnio $63,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [24].



Rys. 2. Zawartość Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w pyłe drogowym w Lublinie

Fig. 2. Content of Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in street dust in Lublin

Stwierdzone zawartości cynku w pyłe drogowym na terenie aglomeracji warszawskiej były niższe niż zawartości w niezanieczyszczonej glebie na tym obszarze, a jednocześnie ta średnia zawartość Zn w pyłe drogowym była niższa od

zawartości w glebach uprawnych przyległych do drogi [25]. Zdecydowanie wyższe stężenia Zn ($160 \div 710 \text{ mg/m}^2$) odnotowano w Warszawie, analizując suchy opad pyłów z atmosfery [26]. Wyniki te są jednak trudne do porównania ze względów metodologicznych. W porównaniu z innymi krajami Europy i świata stężenia Zn w pyłe drogowym Lublina są generalnie niższe (tab. 3). Nieznacznie wyższe stężenia Zn w pyłe drogowym odnotowano przykładowo w Oslo ($412 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Madrycie ($476 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i Honolulu ($434 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Z kolei zdecydowanie wyższe wartości Zn odnotowano w Zurichu ($2183 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Barcelonie ($1572 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Aviles ($12\,436 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Gironie ($1760 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Są to jednak dużo większe aglomeracje. Zbliżone zawartości Zn w pyłe drogowym do zmierzonych w Lublinie odnotowano natomiast np. w Lancaster (liczba mieszkańców 136 700).

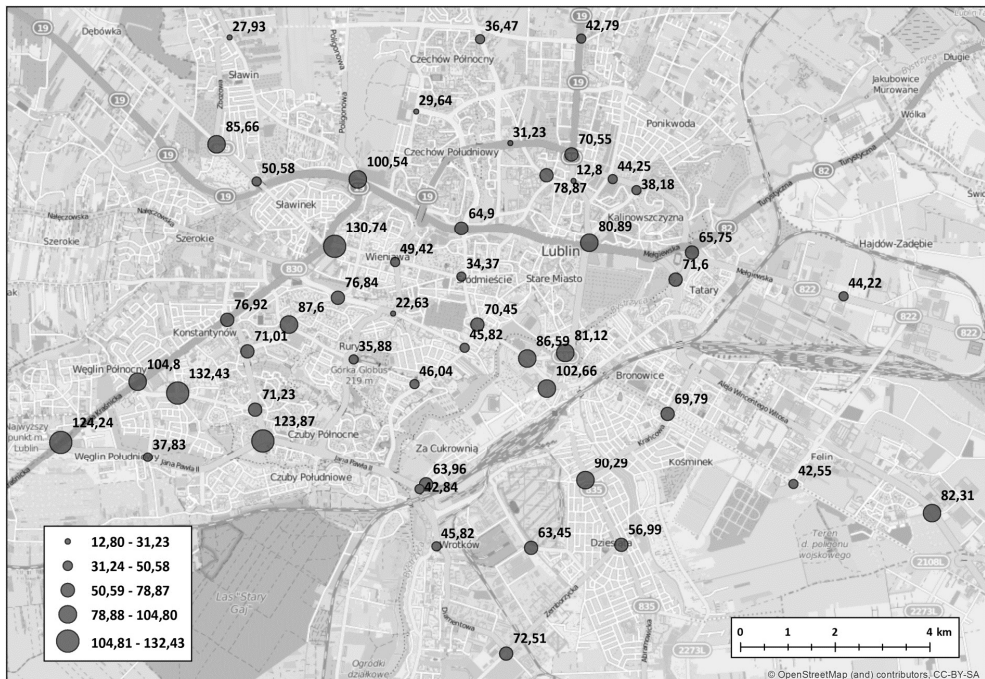
Tabela 3. Przykładowe zawartości metali w pyłe drogowym miast Polski, Europy i świata, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3. Content of metal concentrations in road and street dust in Poland, Europe and other world cities, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Lokalizacja	Liczba mieszkańców	Źródło	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Lublin	350 000	ta praca	52,83	26,82	65,71	201,83	23,29
Warszawa		[24]	-	10,3	30,6	63,6	33,8
Zielona Góra		[4, 23]	-	-	12÷264	20÷409	-
Oslo	760 000	[8]	-	41	123	412	180
Madryt	2 909 792	[8]	61	44	188	476	1927
Lancaster	136 700	[28]	-	-	75	260	1090
Hamilton	322 352	[28]	-	-	129	645	214
Aviles		[29]	109	43,3	370	12,436	496
Zurich		[3]	330	504	3547	2183	247
Barcelona		[3]	229	58	1332	1572	248
Girona		[3]	188	191	1055	1760	128
Birmingham	2 329 600	[28]	-	41,1	466,9	534	48
Palermo		[30]	218	14	98	207	544
Honolulu		[27]	273	177	167	434	106
Pekin		[30]	69,33	26,0	72,1	219,2	201,8
Wartość tła na świecie		[31]	70	50	30	90	35

Zawartość miedzi w próbkach pyłu drogowego z głównych tras komunikacyjnych Lublina (rys. 3) mieści się w granicach od 13 do $132 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość Cu ($65,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) przekracza wartość tła geochemicznego, wyznaczonego w granicach $5 \div 16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [21]. Jest ona również wyższa od zawartości Cu w glebach miejskich w Lublinie ($8 \div 23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz przekracza dopuszczalne maksymalne zawartości tego pierwiastka dla gleb w Polsce ($50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [1]. Zawartości Cu w pyłe drogowym w Lublinie są nieco wyższe w porównaniu z Warszawą, gdzie stężenia oscylują w granicach $3 \div 84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (osiągając średnią $30,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

[24]). Podwyższone zawartości Cu w pyłe drogowym w Warszawie skorelowano z obecnością w tych rejonach użytkowanych linii tramwajowych lub trolejbusowych [24]. W przypadku Lublina również stwierdzono takie prawidłowości. Pył pochodzący z ulic, którymi poprowadzono trasy trolejbusowe, miał zazwyczaj nieznacznie podwyższoną zawartość miedzi. Znaczące różnice w koncentracji Cu w pyłe drogowym odnotowane zostały na terenie aglomeracji warszawskiej przez Skłodowskiego [26], gdzie w wyniku depozycji z suchego opadu pyłu z atmosfery wynosiły one $53 \div 150 \text{ mg/m}^2$ na obszarach użytkowanych rolniczo, natomiast na obszarach miejskich były zdecydowanie wyższe - od 48 do 612 mg/m^2 . Stwierdzone stężenia Cu w pyłe drogowym w Lublinie są bardzo zbliżone lub niższe od wartości w innych miastach europejskich (tab. 3), w np.: Lancaster ($75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Oslo ($123 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Madryt ($188 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Palermo ($98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), czy w innych rejonach świata, np. Honolulu ($167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Zaskakująco podobne zawartości Cu odnotowano również w dużo większej aglomeracji, jaką jest Pekin ($72,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Inne prace [3, 29] pokazują z kolei znacząco wyższe stężenia w takich miejscach, jak: Aviles, Zurich, Barcelona, Girona ($370 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $3547 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $1332 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $1055 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, odpowiednio).



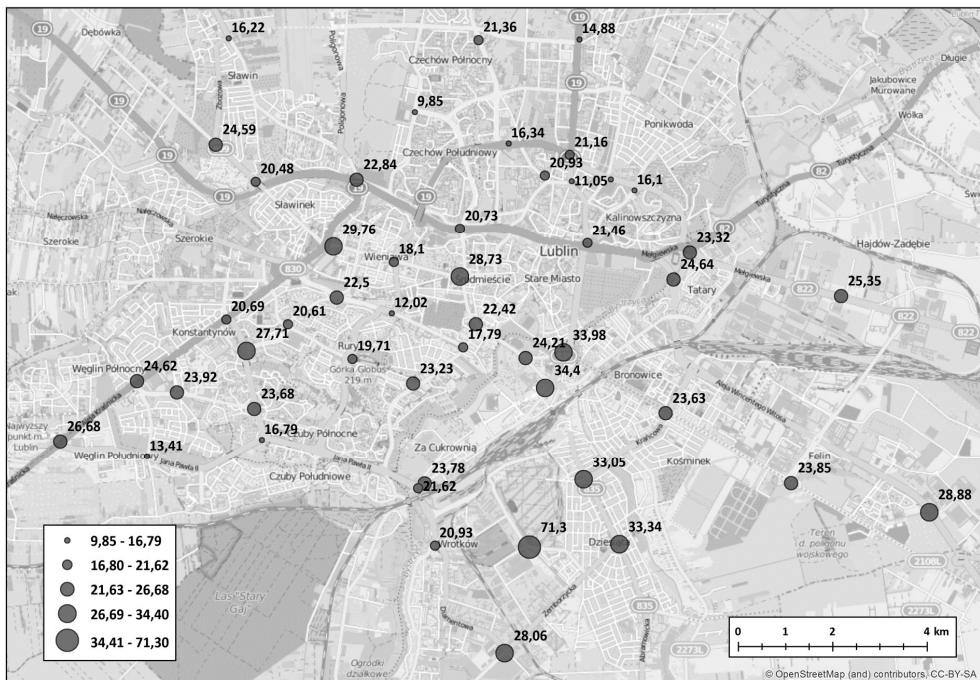
Rys. 3. Zawartość Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w pyłe drogowym w Lublinie

Fig. 3. Content of Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in street dust in Lublin

Stężenia Ni w pyłe drogowym w Lublinie mieszczą się w granicach od 13,9 do $36,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ze średnią zawartością $26,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wartości te są nieco wyższe w porównaniu ze średnimi wartościami w glebach Polski, które nie przekraczają

20 mg·kg⁻¹ [2]. Stężenia Ni w pyłe drogowym Lublina są wyższe od odnotowanych w pyłe drogowym na terenie aglomeracji warszawskiej, gdzie wynoszą 10,31 mg·kg⁻¹, mieszcząc się w granicach tła geochemicznego [24].

Zawartości ołowiu w pyłe drogowym wzdłuż głównych tras komunikacyjnych Lublina (rys. 4) oscylowały pomiędzy 9,8 i 71,3 mg·kg⁻¹. Średnie stężenie Pb (23,3 mg·kg⁻¹) mieści się w granicach tła geochemicznego (12÷26 mg·kg⁻¹ [21]) oraz jest porównywalne z zawartością Pb w glebach miejskich Lublina (11÷24 mg·kg⁻¹), natomiast zawartości maksymalne przekraczają wartości tła 2÷3-krotnie. Zawartości Pb w pyłe drogowym w Lublinie są zbliżone do stężeń Pb odnotowanych w Warszawie, gdzie wynoszą one 12÷124 mg·kg⁻¹ (średnio 22,8 mg·kg⁻¹ [24]). Porównując poziom zanieczyszczenia Pb pyłów drogowych Lublina z innymi miastami europejskimi, można zauważyć, że są one wyraźnie niższe. Dla przykładu, stężenia Pb w próbkach pyłu drogowego w Zurichu, Barcelonie i Gironie wynoszą odpowiednio: 247, 248 oraz 128 mg·kg⁻¹ [3]. W aglomeracji o podobnej liczbie mieszkańców (Hamilton, UK) wartości Pb w próbkach pyłu drogowego są znacznie wyższe w porównaniu z Lublinem (214 mg·kg⁻¹). Nie zawsze jednak wielkość aglomeracji wiąże się ze wzbogaceniem pyłu drogowego (Birmingham, liczba mieszkańców 2 329 600, stężenie Pb wynosi 48 mg·kg⁻¹). Wydaje się, że stosunkowo niskie zanieczyszczenie pyłu drogowego Pb wynika z wprowadzenia i spalania benzyn bezołowiowych.



Rys. 4. Zawartość Pb (mg·kg⁻¹) w pyłe drogowym w Lublinie

Fig. 4. Content of Pb (mg·kg⁻¹) in street dust in Lublin

Cr obecny jest w próbkach pyłu drogowego w Lublinie jako pierwiastek o najniższej zawartości spośród analizowanych metali. Jego stężenia wynoszą od 26,4 do 72,79 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość Cr w próbkach pyłu jest równa 52,8 mg·kg⁻¹. Jednak nawet te najniższe stężenia przekraczają wartości zarówno tła geochemicznego określonego dla gleb Polski na 4 mg·kg⁻¹ [20], jak i wartości gleb miejskich Lublina (5÷7 mg·kg⁻¹). W porównaniu ze stężeniami Cr w innych miastach Europy zawartości Cr w Lublinie są stosunkowo niskie. Porównywalne występują jedynie w Madrycie (61 mg·kg⁻¹), a także, co zaskakujące, w Pekinie (69,3 mg·kg⁻¹). We wszystkich pozostałych miastach Europy i świata podanych w tabeli 3 stężenia Cr są zdecydowanie wyższe.

Wyniki analiz pyłu drogowego wzdłuż głównych tras komunikacyjnych w Lublinie wskazują na umiarkowane zanieczyszczenie pyłu drogowego badanymi metalami. Najwyższe bezwzględne zawartości dotyczą cynku i miedzi (max zawartość odpowiednio 342 oraz 132 mg·kg⁻¹). Nie są to jednak wartości bardzo duże, jeśli porównamy je z tłem geochemicznym dla Polski. Wyjątek stanowi miedź, która przekracza wartość tła maksymalnie 26 razy. Pozostałe zawartości analizowanych metali w pyłe drogowym przekraczają wielkości tła maksymalnie: Cr - 18 razy, Ni - 9 razy, Zn - 10 razy, Pb - 5 razy.

Średnie zawartości miedzi i ołowiu w pyłe drogowym były nieco niższe lub porównywalne ze stężeniami podawanymi przez Plaka i innych [15] dla gleb położonych w bezpośrednim sąsiedztwie tras komunikacyjnych w Lublinie (tab. 3). W przypadku cynku stwierdzone średnie zawartości w pyłe drogowym są wyraźnie wyższe niż w glebach miejskich na terenie Lublina.

W tabeli 4 przedstawione zostały wskaźniki odnoszące się do stopnia zanieczyszczenia badanych próbek pyłu drogowego pierwiastkami toksycznymi. Wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}) jest powszechnie stosowanym parametrem wykorzystywanym przy określaniu stopnia zanieczyszczenia pyłów drogowych pierwiastkami toksycznymi [5, 32]. I_{geo} wskazuje na bardzo silne zanieczyszczenie badanych próbek pyłu drogowego w Lublinie dwoma spośród badanych pierwiastków: Cr i Cu ($I_{geo} = 3-4$) oraz umiarkowane zanieczyszczenie Ni i Zn ($I_{geo} = 1-3$). Natomiast najniższy stopień zanieczyszczenia ($I_{geo} < 1$) wykazał Pb. Na podobne tendencje wskazują oszacowane na podstawie wykonanych analiz wskaźniki wzbogacenia metalami (EF). EF dla Pb jest niższy od 2 ($EF_{Pb} = 1,02$), oznaczając zanieczyszczenie minimalne [33]. Na umiarkowane zanieczyszczenie wskazują wartości EF dla Ni i Zn (3,8 i 3,3 odpowiednio), natomiast najwyższy - znaczący stopień zanieczyszczenia dotyczy Cr oraz Cu (odpowiednio 7,6; 7,5).

Przestrzenne zróżnicowanie zawartości Cr, Cu, Ni, Pb i Zn w pyłe drogowym na terenie Lublina (rys. 2-4) nie wykazuje wyraźnych prawidłowości. Poszczególne punkty różnią się między sobą, jeśli chodzi o wielkość wzbogacenia w badane metale. Związki z natężeniem ruchu nie są jednoznaczne, choć zazwyczaj wyższe stężenia występowały w pobliżu skrzyżowań o dużym natężeniu ruchu. Wyższe zawartości Cu i Cr występują w zachodniej, lessowej części miasta.

Tabela 4. Stopień zanieczyszczenia pyłu drogowego w Lublinie w oparciu o wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}) oraz wskaźnik wzbogacenia (EF)

Table 4. Degree of pollution of street dust in Lublin based on geoaccumulation index (I_{geo}) and enrichment factor (EF)

Pierwiastek	I_{geo}	Klasa zanieczyszczenia	EF	Poziom zanieczyszczenia
Cr	3,1	klasa 4/ silnie zanieczyszczone	7,6	5-20 znaczące
Cu	3,1	klasa 4/ silnie zanieczyszczone	7,5	5-20 znaczące
Ni	2,2	klasa 3/ umiarkowanie do silnie zanieczyszczone	3,8	2-5 umiarkowane
Zn	1,9	klasa 3/ umiarkowanie do silnie zanieczyszczone	3,3	2-5 umiarkowane
Pb	0,2	klasa 1/ niezanieczyszczone lub umiarkowanie zanieczyszczone	1,0	< 2 minimalne

Wnioski

1. Wstępna analiza przestrzennego zróżnicowania zawartości Cr, Cu, Ni, Pb i Zn w pyłe drogowym na terenie Lublina wykazuje stężenia przekraczające w różnym stopniu tło geochemiczne dla gleb Polski.
2. Pierwiastkiem o najwyższym stężeniu wśród badanych pierwiastków w próbkach pyłu drogowego w Lublinie jest Zn. Z kolei najniższe stężenie wśród analizowanych pierwiastków wykazał Pb. Wynika ono prawdopodobnie z wykorzystania benzyny bezołowiowej.
3. Oszacowane na podstawie wykonanych analiz wskaźniki geoakumulacji (I_{geo}) oraz wzbogacenia (EF) wskazują na silne zanieczyszczenie Cr i Cu próbek pyłu drogowego w Lublinie. Analizowane próbki pyłu charakteryzuje umiarkowane zanieczyszczenie Ni i Zn, natomiast minimalne zanieczyszczenie dotyczy Pb.
4. Wskaźniki zanieczyszczenia pyłu drogowego wzdłuż głównych tras komunikacyjnych w Lublinie sugerują najwyższe zanieczyszczenie Cr, a pozostałymi metalami odpowiednio z szeregiem Cr > Cu > Ni > Zn > Pb.
5. Przeprowadzone wstępne analizy i próba oszacowania przestrzennego zróżnicowania zawartości wybranych metali śladowych w pyłe drogowym w Lublinie nie wskazują na istnienie wyraźnych prawidłowości. Wskazuje to na fakt, że na zawartość analizowanych pierwiastków w pyłe wpływa zespół różnych czynników. Właściwe byłoby kontynuowanie badań w zakresie poznania warunków zawartości metali w pyłe drogowym.

Literatura

- [1] Bojakowska I., Wpływ czynnika antropogenicznego na procesy geochemiczne w powierzchniowych warstwach litosfery, Instrukcje i Metody Badań Geologicznych 1994, z. 53.
- [2] Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.

- [3] Amato F., Pandolfi M., Moreno T., Furger M., Pey J., Alastuey A., Bukowiecki N., Prevot A.S.H., Baltensperger U., Querol X., Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities, *Atmos. Environ.* 2011, 45, 6777-6787.
- [4] Walczak B., Lead and zinc in the street dust of Zielona Góra, Poland, [in:] *Environmental Engineering III*, eds. L. Pawłowski, M.R. Dudzińska, A. Pawłowski, Taylor & Francis Group, London 2010, 105-113.
- [5] Wang W.H., Wong M.H., Leharne S., Fisher B., Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dust collected from Hong Kong and London, *Environ. Geochem. Health* 1998, 20, 185-198.
- [6] Shi X., Wang J., Comparison of different methods for assessing heavy metal contamination in street dust of Xianyang City, NW China, *Environ. Earth Sci.* 2013, 68, 2409-2415.
- [7] Charlesworth S., De Miguel E., Ordonez A., A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to consideration of risk, *Environ. Geochem. Health* 2011, 33 (2), 103-123.
- [8] De Miguel E., Llamas J.F., Chacon E., Berg T., Larsen S., Royset O., Vadset M., Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead, *Atmos. Environ.* 1997, 31, 2733-2740.
- [9] Ferguson J.E., Kim N., Trace elements in street and house dusts source and speciation, *Sci. Total Environ.* 1991, 100, 125-150.
- [10] Sezgin N., Ozcan H.K., Demir G., Nemlioglu S., Bayat C., Determination of heavy metal concentration in street dusts in Istanbul E-5 highway, *Environ. Int.* 2003, 29, 979-985.
- [11] Alloway B.J., *Heavy Metals in Soil*, Blackie, London 1990.
- [12] Lu X., Wang L., Li L.Y., Lei K., Huang L., Kang D., Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China, *J. Hazard. Mater.* 2010, 173, 744-749.
- [13] Li X., Liu P.S., Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Appl. Geochem.* 2001, 16, 1361-1368.
- [14] Klimowicz Z., Melke J., Zawartość metali ciężkich w glebach w sąsiedztwie szlaków komunikacyjnych na przykładzie wybranych tras, *Roczn. Glebozn.* 2000, 51(3/4), 37-46.
- [15] Plak A., Bartmiński P., Dębicki R. Wpływ transportu publicznego na zawartość wybranych metali ciężkich w glebach sąsiadujących z ulicami Lublina, *Proceedings of ECOpole 2010*, 4(1) 167-171.
- [16] Wei B., Yang L., A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China, *Microchem. J.* 2010, 94, 99-107.
- [17] Maciejewska A., Skłodowski P., Wpływ emisji spalin samochodowych na skażenie gleb związkami ołowiu, cynku i kadmu przy trasie Warszawa-Katowice, *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 1995, 418(1), 271-279.
- [18] Czarnowska K., Gworek B., Stan zanieczyszczenia cynkiem, ołowiem i miedzią gleb Warszawy, *Roczn. Glebozn.* 1991, 42, 1/2, 49-56.
- [19] Zhao N., Lu X., Chao S., Multivariate statistical analysis of heavy metals in less than 100 μm particles of street dust from Xining, China, *Environ. Earth Sci.* 2015, 73, 2319-2327.
- [20] Lis J., Pasieczna A., *Geochemiczny Atlas Polski 1:2 500 000*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1995.
- [21] Zgłobicki W., Lata L., Plak A., Reszka M., Geochemical and statistical approach to evaluate background concentration of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland), *Environ. Earth Sci.* 2011, 62, 347-355.
- [22] Pasieczna A., *Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2003.
- [23] Piontek M., Walczak B., Czyżewska W., Lechów H., Miedź, kadm i cynk w pyłe drogowym miast oraz określenie toksyczności związków tych metali metodą biologiczną, *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych*, 2012, 61, 3, 409-415.

- [24] Kozanecka T., Czarnowska K., Jaworska A., Występowanie metali ciężkich w grubym pyłe drogowym wokół Warszawy, *Roczn. Glebozn.* 2003, LIV, 3, 73-78.
- [25] Czarnowska K., Chlibiuk M., Kozanecka K., Pierwiastki śladowe w glebach gruntów rolnych przy drogach wokół Warszawy, *Roczn. Glebozn.* 2002, 53, ¾, 67-74.
- [26] Skłodowski P., Maciejewska A., Krajewska E., Szperliński Z., Występowanie metali ciężkich w pyłe opadowym na obszarach nie zabudowanych na przykładzie trasy szybkiego ruchu Warszawa-Katowice, *Prace Nauk. Politechniki Warszawskiej* 1995, 33, 81-91.
- [27] Sutherland T.A., Tolosa C., Multi-element analysis of road-deposited sediment in urban drainage basin, Honolulu, Hawaii, *Environ. Pollut.* 2000, 110, 483-495.
- [28] Charlesworth S., Everett M., McCarthy R., Ordonez A., de Miguel E., A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK, *Environ. Int.* 2003, 29, 563-573.
- [29] Ordóñez A., Loredo J., De Miguel E., Charlesworth S., Distribution of heavy metals in street dust and soils of an industrial city in northern Spain, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2003, 44, 160-170.
- [30] Du Y., Gao B., Zhou H., Ju X., Hao H., Yin S., Health risk assessment of heavy metals in road dusts in urban parks of Beijing, China, *Procedia Environ. Sci.* 2013, 18, 299-309.
- [31] CNEMC (China National Environmental Monitoring Center), *The Backgrounds of Soil Environment in China*, China Environmental Science Press, Beijing 1990.
- [32] Loska K., Wiechula D., Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir, *Chemosphere* 2003, 51, 723-733.
- [33] Gordeev V.V., Rachold V., Vlasova I.E., Geochemical behavior of major and trace elements in suspended particulate material of the Irtysh River, the main tributary of the Ob River, Siberia, *Appl. Geochem.* 2004, 19, 593-610.

Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Street Dust in Lublin

Trace metals are emitted to environment and constitute significant treat for human health, especially in the urban areas. They are dangerous because they are able to bioaccumulate, and by this their concentration in organisms with time can be higher than that in environment. A threat of presence and content of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn may constitutes a road dust, which is composed of mineral and organic particles, coming from soil, industrial emissions, road traffic and fuel burning. The content of metals in street dust constitute some kind of atmospheric pollution indicator. Also, road dust is collected from the roads and accumulated on stockyard areas and can constitute a danger for neighboring areas. The aim of this study was to determine the total content of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in road dust collected along the main streets and roads in Lublin (49 positions). The sample location points were located along the bigger roads of distinct traffic intensity. The content of elements were carried out on the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. The average concentrations of measured metals are following: Cr: 53 mg·kg⁻¹, Cu: 65 mg·kg⁻¹, Ni: 27 mg·kg⁻¹, Pb: 23 mg·kg⁻¹ and Zn: 202 mg·kg⁻¹. The data point to moderate contamination of analyzed metals in road dust. For copper, the concentration exceeds the background values maximal 26 times. Remaining concentrations of metals exceed the background values maximal of: 18 - times for Cr, 10 - times for Ni, 5 - times for Pb and 9 - times for Zn. The preliminary analysis of areal diversity of analyzed element content in road dust in Lublin doesn't show a clear regularity or a direct relationship with the strength of road traffic.

Keywords: trace metals, road dust, Lublin